

Beschreibung
Patinierung von Kupfer

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer Patina auf Gegenständen aus Kupfer oder Kupferlegierungen und eine in diesem Verfahren verwendete Patinierlösung.

10 Es ist allgemein bekannt, daß sich auf der Oberfläche von Kupferteilen eine grünliche, unter anderem eine Schutzfunktion besitzende Schicht bildet, wenn diese über lange Zeit der Witterung ausgesetzt ist. Diese Schicht bezeichnet man als Kupferpatina. In unseren Breiten dauert es normalerweise zehn bis fünfzehn Jahre, bis eine Kupfer-Oberfläche vollständig mit der grünen Schicht überzogen ist. Zwecks Verkürzung dieses langen Zeitraumes wurden in der Vergangenheit verschiedene Verfahren entwickelt, mit dem Ziel, eine natürliche Patina auf Kupferoberflächen zu imitieren oder aber günstig zu erzeugen.

20 So offenbart beispielsweise die US-3,497,401-A ein Verfahren und eine Reaktionslösung zur Herstellung einer Patina. Dabei wird bei Raumtemperatur ein Kupferteil in eine saure, wäßrige Lösung mit Anteilen an Kaliumchlorat und Kupfersulfat getaucht. Auch die US-5,160,381-A beschreibt die Erzeugung einer Patina auf einem Kupfergegenstand. In dem dort beschriebenen, mehrstufigen Verfahren wird das zu patinierende Kupferteil nach Reinigung mit einer wäßrigen Lösung behandelt, die Kupfer-, Natrium-, Acetat-, Chlor-, Sulfat-, H⁺- und OH⁻-Ionen enthält. Nach sorgfältiger Reinigung und Trocknung wird das Kupferstück in einem zweiten Arbeitsgang mit einer wäßrigen Lösung aus Kupfercarbonat, Ammoniumchlorid, Kupferacetat, Arsentrioxid, Kupfernitrat und Salzsäure behandelt. Auch die EP 0 943 701 A1 befaßt sich mit der Er-

25

30

zeugung einer Patina, wiederum durch Behandlung eines Kupfergegenstandes mit einer wäßrigen Kupfersalzlösung. Dieses Verfahren eignet sich insbesondere für voroxidierte Kupferoberflächen.

5 Die bekannten Verfahren weisen jedoch eine Reihe von Nachteilen auf. So werden bei der Herstellung einiger bekannter Patinierlösungen giftige und gesundheitsschädliche Komponenten, wie z. B. das eingangs erwähnte Arsentrioxid, verwendet. Aus Gründen des Umweltschutzes sowie aus gesundheitlichen Gründen ist es wünschenswert, den Einsatz
10 solcher Bestandteile zu vermeiden. Andere Verfahren weisen Einschränkungen in der Anwendbarkeit auf. So sind manche Verfahren generell zum Patinieren von unbehandelten Kupferoberflächen weniger gut geeignet, da sie ein Voroxidieren der zu patinierenden Kupferteile erfordern.

15

Auch hinsichtlich der qualitativen Eigenschaften, sowohl unter optischen, als auch unter mechanischen Aspekten, lassen viele künstlich erzeugte Patinaschichten Defizite erkennen. Oft besitzen sie ungenügende Haft-eigenschaften, d. h., schon bei leichter mechanischer Belastung platzt
20 die künstliche Schutzschicht ab.

Die Erfindung stellt sich demzufolge die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, das die Nachteile des Standes der Technik vermeidet und dabei möglichst viele der geschilderten Probleme löst.

25

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen dieses Verfahrens sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 20 beschrieben. Weiterhin umfaßt die Erfindung die erfindungsgemäße Patinierlösung mit den
30 Merkmalen des Anspruchs 21 sowie den davon abhängigen Ansprüchen 22 bis 24. Der Wortlaut sämtlicher Ansprüche wird hiermit durch Bezugnahme zum Inhalt dieser Beschreibung gemacht.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Gegenstände aus Kupfer oder aus einer Kupferlegierung mit einer Kupferionen enthaltenden, vorzugsweise wäßrigen Patinierlösung behandelt und anschließend 5 einem sogenannten Reifeprozeß unterzogen.

Der Reifeprozeß zeichnet sich vor allem dadurch aus, daß er einzelne Reifeschritte beinhaltet, die eine Auswahl von Luftfeuchtigkeiten und Temperaturen umfassen. Die Einstellung und Steuerung der beiden Parameter 10 Temperatur und Luftfeuchtigkeit ist insbesondere in einer dafür vorgesehenen Klimakammer gut durchführbar.

Eine bevorzugte Aufeinanderfolge von Reifeschritten kann zusammengefaßt werden wie folgt: Nach der Behandlung des Gegenstands mit der 15 Patinierlösung, insbesondere dem Aufbringen der Patinierlösung auf den zu patinierenden Gegenstand, folgt ein Ruhenlassen des Gegenstands bei einer ersten Ruhetemperatur und einer ersten Ruheluftfeuchtigkeit über eine erste Ruhedauer. Darauf erfolgt ein wenigstens einmaliges Wässern des Gegenstands bei einer Wässerungstemperatur und einer 20 Wässerungsluftfeuchtigkeit über eine Wässerungsdauer, worauf wieder ein Ruhenlassen bei einer zweiten Ruhetemperatur und einer zweiten Ruheluftfeuchtigkeit über eine zweite Ruhedauer folgt.

Während dem ersten Ruhenlassen liegt die Temperatur insbesondere in 25 der Klimakammer vorzugsweise zwischen 20 °C und 70 °C, insbesondere zwischen 25 °C und 55 °C (erste Ruhetemperatur). Für die Luftfeuchtigkeit ist der Bereich zwischen 30 % und 90 %, insbesondere zwischen 40 % und 50 %, bevorzugt (erste Ruheluftfeuchtigkeit). Im wesentlichen entsprechen diese für die erste Ruhephase angegebenen Vorzugsbereiche 30 für Temperatur und Luftfeuchtigkeit auch den bevorzugten Bereichen für die zweite Ruhetemperatur und die zweite Ruheluftfeuchtigkeit.

Während des Wässerungsvorgangs liegt die Temperatur in der Klimakammer vorzugsweise zwischen 20 °C und 70 °C, insbesondere zwischen 25 °C und 55 °C. Die Luftfeuchtigkeit wird während des Wässerungsvorgangs bevorzugt im Bereich zwischen 30 % bis 95 % gehalten,

- 5 insbesondere im Bereich zwischen 65 % bis 80 %. Gewöhnlich erfolgt das Wässern über ein Besprühen des behandelten Gegenstands mit Wasser. Dieser Vorgang wird vorzugsweise vier bis fünf Mal in einem Abstand von 90 min bis zu 2 Stunden wiederholt.
- 10 Die erste Ruhedauer kann bis zu einer Woche betragen, bevorzugt ist jedoch ein Zeitraum von zwei bis drei Tagen. Gleiches gilt für die zweite Ruhedauer. Die Wässerungsdauer beträgt gewöhnlich nicht mehr als einen Tag, vorzugsweise aber nur 5 Stunden bis 10 Stunden.
- 15 Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei der eingesetzten Patinierlösung um eine kupferionenhaltige Lösung, auf deren bevorzugte Zusammensetzung weiter unten eingegangen wird. Weiter soll betont werden, daß es besonders bevorzugt ist, wenn der zu patinierende Gegenstand vor dem Aufbringen der Patinierlösung gereinigt und/oder seine Oberfläche
- 20 aufgerauht wird. Eventuell vorhandene Fett- oder Ölreste bzw. andere Verunreinigungen auf der Oberfläche können die Haftung der entstehenden Patina negativ beeinflussen. Dem begegnet man insbesondere durch chemische Entfettung und/oder Strahlen der zu patinierenden Oberfläche mit gebrochenen Glaskugeln. Alternativ kann beispielsweise
- 25 auch ein Exzenterschleifer oder ein Bandschleifer eingesetzt werden.

Der zu patinierende Gegenstand wird, gegebenenfalls nach einer geschilderten optionalen Vorbehandlung, dem Reifeprozess unterzogen, vorzugsweise in die schon erwähnte Klimakammer überführt. Es ist nicht

- 30 zwingend, aber bevorzugt, daß das Aufbringen der Patinierlösung in der Kammer erfolgt.

Die Patinierlösung wird vorzugsweise in feinverteilter Form aufgebracht, besonders bevorzugt aufgesprüht. Die Temperatur (vorzugsweise in der Klimakammer) liegt dabei bevorzugt zwischen 30 °C und 70 °C, insbesondere liegt sie zwischen 40 °C und 55 °C. Üblicherweise erfolgt das

5 Aufbringen der Patinierlösung in mindestens zwei, bevorzugt in vier bis fünf Behandlungsschritten, insbesondere in Abständen von ca. 1 Stunde.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß im Gegensatz zu klassischen Verfahren zur Patinierung von Kupferteilen, die im wesentlichen aus einem ein- oder mehrmaligen Behandeln mit einer wäßrigen Kupfersalzlösung und einer sich daran anschließenden Lufttrocknung bestehen, der Einsatz eines Reifeprozesses, insbesondere in einer Klimakammer, große Vorteile insbesondere in Bezug auf die Optik und die

10 Qualität der hergestellten Patina bietet. Die entstandene künstliche Patina bietet einen gleichmäßigen und intensiven Farbeindruck.

Optional kann noch eine Nachbehandlung der frisch patinierten Oberfläche durchgeführt werden. Es ist möglich, die Oberfläche entweder auf-

20 zuhellen oder abzudunkeln. Falls zweckmäßig kann die Oberfläche auch versiegelt werden, da die Patina unversiegelt unter Umständen unter natürlichen Witterungseinflüssen weiterreagieren kann.

Das geschilderte Verfahren ist bevorzugt zur Patinierung von Tafel-,

25 Band- oder Schindelmaterial aus Kupfer vorgesehen. Es ist jedoch prinzipiell auf alle Formteile oder Gegenstände aus Kupfer oder Kupferlegierungen anwendbar. Auch Teilpatinierungen von Formteilen wie z. B. Dachrinnen sind möglich. So kann z. B. bei Dachrinnen der Wulstbereich stark patiniert werden, während man die Außenseite des Wasser-
30 laufs nur oxidiert. Man erzielt dadurch den optischen Eindruck, das Kupferstück sei über Jahre und Jahrzehnte atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt gewesen. Solche Effekte werden häufig bei der optischen

Gestaltung von neuen Gebäuden, insbesondere aber bei der Restaurierung bzw. Reparatur von älteren, denkmalgeschützten Gebäuden eingesetzt, um den historischen Gesamteindruck zu erhalten.

5 Als weitere Merkmale besitzt die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Patina eine gute Beständigkeit gegenüber mechanischer Belastung und hervorragende Hafteigenschaften.

Diese positiven Eigenschaften sind auch auf die vorzugsweise eingesetzte Patinierlösung zurückzuführen, die ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung ist. Sie besteht aus einer wäßrigen Lösung, in der ein Kupfersalz, vorzugsweise Kupfernitrat, in einem Anteil von bis zu 20 Gew.-%, insbesondere in einem Anteil von 3 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthalten ist. Es ist bevorzugt, daß in der Lösung zusätzlich ein Zinksalz, insbesondere Zinkchlorid enthalten ist, vorzugsweise in einem Anteil von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere in einem Anteil von 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-%. Des Weiteren kann die Lösung diverse Chlorid- und Carbonatzusätze enthalten, darunter insbesondere Natriumchlorid, Ammoniumchlorid, Calciumchlorid und Ammoniumcarbonat. Der pH-Wert der Patinierlösung liegt bevorzugt im basischen, insbesondere im leicht basischen Bereich bei pH 7 - 10.

Unter den in der erfindungsgemäßen Patinierlösung enthaltenen Komponenten ist der Anteil an Zinksalz besonders hervorzuheben. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß sich der Zinksalz-Zusatz positiv auf die Hafteigenschaften der entstehenden Patina auswirkt. Zudem bewirkt ein solcher Zusatz eine optische Aufhellung ins Grünlche.

Schließlich umfaßt die Erfindung den patinierten Gegenstand aus Kupfer oder aus einer Kupferlegierung selbst (Anspruch 25 und 26 sowie die abhängigen Ansprüche 27 und 28). Nach Abschluß des Reifevorgangs ist dieser von einer grün-türkisen, Kupfer- und vorzugsweise auch Zink-

ionen enthaltenden Patina überzogen. Die Patina weist üblicherweise ein Schichtdicke von 0,02 mm bis 0,06 mm, insbesondere von 0,03 mm bis 0,05 mm, auf.

5 Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den nachfolgenden Beispielen in Verbindung mit den Unteransprüchen. Hierbei können die dargestellten Merkmale und Eigenschaften jeweils für sich allein oder zu mehreren in Kombination miteinander verwirklicht sein.

10

Beispiel

Zur Herstellung der Patinierlösung werden in einem Liter Wasser folgende Komponenten gelöst:

15 - 40 g Kupfer-(II)-nitrat
- 3 g Zinkchlorid
- 8 g Calciumchlorid
- 2 g Natriumchlorid
- 20 g Ammoniumchlorid

20 20 Die Klimakammer hat eine Grundfläche von ca. 3 x 2,5 m. Ein Kupferblech, dessen Oberfläche mit einem Exzenterschleifer gründlich abgeschliffen wurde und frei von Fett und anderen Verunreinigungen ist, wird in die Klimakammer gebracht. Die Temperatur in der Klimakammer wird auf 50 °C eingestellt. Bei dieser Temperatur wird die Patinierlösung im

25 25 Abstand von jeweils einer Stunde vier Mal auf die Oberfläche des Kupferstücks aufgesprührt. Während der nun folgenden ersten Ruhedauer wird die Temperatur auf ca. 45 °C gehalten. Die Luftfeuchtigkeit wird auf ca. 45 % geregelt. Nach drei Tagen Ruhenlassen folgt ein mehrmaliges Wässern des behandelten Kupferteils. Insgesamt fünf Mal besprüht man

30 30 es im Abstand von jeweils 90 min mit Wasser. Die Luftfeuchtigkeit in der Klimakammer beträgt in diesem Zeitraum ca. 75 %, die Temperatur liegt wie bei der Behandlung mit Patinierlösung bei ca. 50 °C. Anschließend

senkt man die Parameter Luftfeuchtigkeit und Temperatur wieder auf 45 % bzw. 45 °C ab und lässt das Kupferblech wieder 3 Tage ruhen. Damit ist die Patinierung abgeschlossen. Das Kupferblech ist absolut gleichmäßig von der künstlichen Schutzschicht überzogen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Patinieren von Gegenständen aus Kupfer oder aus einer Kupferlegierung mit einer Kupferionen enthaltenden, insbesondere wäßrigen Patinierlösung, dadurch gekennzeichnet, daß der Gegenstand mit der Patinierlösung behandelt wird, wobei vorzugsweise die Patinierlösung auf den Gegenstand aufgebracht wird, und der so behandelte Gegenstand einem sogenannten Reifeprozeß unterzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei dem Reifeprozeß Temperatur und Luftfeuchtigkeit ausgewählt, vorzugsweise in einer Klimakammer gesteuert werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Reifeprozeß die folgenden Reifeschritte beinhaltet:
 - Ruhelassen des behandelten Gegenstands bei einer ersten Ruhetemperatur und einer ersten Ruheluftfeuchtigkeit über eine erste Ruhedauer,
 - wenigstens einmaliges Wässern des behandelten Gegenstands bei einer Wässerungstemperatur und einer Wässerungsluftfeuchtigkeit über eine Wässerungsdauer, und
 - Ruhelassen des behandelten Gegenstands bei einer zweiten Ruhetemperatur und einer zweiten Ruheluftfeuchtigkeit über eine zweite Ruhedauer.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Ruhetemperaturen zwischen 20 °C und 70 °C liegen, insbesondere zwischen 25 °C und 55 °C, und die Ruheluftfeuchtigkeiten zwischen 30 % und 90 % betragen, insbesondere zwischen 40 % und 50 %.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Ruhetemperatur im wesentlichen der ersten Ruhetemperatur und die zweite Ruheluftfeuchtigkeit im wesentlichen der ersten Ruheluftfeuchtigkeit entspricht.

5

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Wässerungstemperatur zwischen 20 °C und 70 °C, insbesondere zwischen 25 °C und 55 °C, beträgt, und die Wässerungsluftfeuchtigkeit im Bereich von 30 % bis 95 % liegt, insbesondere zwischen 65 % und 80 %.

10

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die erste und die zweite Ruhedauer jeweils bis zu einer Woche beträgt, bevorzugt 2 bis 3 Tage.

15

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Wässerungsdauer bis zu einem Tag beträgt, vorzugsweise 5 bis 10 Stunden.

20

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Patinierlösung mindestens 1 Kupfersalz, vorzugsweise Kupfernitrat, in einem Anteil von 1,5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere in einem Anteil von 3 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthält.

25

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Patinierlösung mindestens ein Zinksalz, vorzugsweise Zinkchlorid, enthält.

30

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Patinierlösung das Zinksalz in einem Anteil von 0,1 Gew.-% bis 5

Gew.-%, insbesondere in einem Anteil von 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-%, enthält.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in der Patinierlösung Chlorid- und Carbonatzusätze, insbesondere Natriumchlorid, Ammoniumchlorid, Calciumchlorid und/oder Ammoniumcarbonat, enthalten sind.
5
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Behandlung des Gegenstands mindestens eine Oberflächenvorbehandlung durchgeführt wird, die ausgewählt ist aus der Gruppe mit Reinigen und Aufrauhen der Oberfläche.
10
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß es sich beim Reinigen um eine Entfettung, insbesondere um eine chemische Entfettung, handelt.
15
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich beim Aufrauhen um ein Anschleifen oder um eine Strahlbehandlung, insbesondere um Glas-Sandstrahlen handelt.
20
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Patinierlösung in feinverteilter Form aufgebracht, insbesondere aufgesprüht wird.
25
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß beim Behandeln des Gegenstands mit der Patinierlösung eine Behandlungstemperatur im Bereich von 30°C bis 70°C, insbesondere im Bereich von 40°C bis 55°C, gewählt wird.
30

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Patinierlösung in mindestens zwei, vorzugsweise 4 - 5 Behandlungsschritten aufgebracht wird.
- 5 19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Reifeprozeß mindestens eine Oberflächennachbehandlung durchgeführt wird, die ausgewählt ist aus der Gruppe mit Versiegeln, Aufhellen und Abdunkeln der Oberfläche.
- 10 20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der zu patinierende Gegenstand ausgewählt ist aus der Gruppe mit Tafelmaterial, Bandmaterial, Formteil und Ornament.
- 15 21. Patinierlösung zur Patinierung von Gegenständen aus Kupfer oder aus einer Kupferlegierung in Form einer vorzugsweise wäßrigen Kupfersalzlösung, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung Zink-Ionen enthält.
- 20 22. Patinierlösung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Zinksalz, insbesondere Zinkchlorid enthält, vorzugsweise in einem Anteil von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-%.
- 25 23. Patinierlösung nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 1 Kupfersalz, vorzugsweise Kupfernitrat, in einem Anteil von 1,5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 3 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthalten ist.
- 30 24. Patinierlösung nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß Chlorid- und Carbonat-Zusätze in der Lösung

enthalten sind, insbesondere Natriumchlorid, Ammoniumchlorid, Calciumchlorid und/oder Ammoniumcarbonat.

25. Patinierter Gegenstand aus Kupfer oder aus einer Kupferlegierung, herstellbar nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20.
5
26. Patinierter Gegenstand aus Kupfer oder aus einer Kupferlegierung, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20.
10
27. Patinierter Gegenstand aus Kupfer oder aus einer Kupferlegierung nach Anspruch 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, daß er wie folgt aufgebaut ist:
15
 - einem Grundkörper aus Kupfer oder aus einer Kupferlegierung, ausgewählt aus der Gruppe mit Tafelmaterial, Bandmaterial, Formteil und Ornament und
 - wenigstens einer sich auf dem Grundkörper befindenden Kupfer- und Zink-Ionen enthaltenden Patinaschicht.
28. Patinierter Gegenstand nach einem der Ansprüche 25 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Patina 0,02 bis 0,06 mm, insbesondere 0,03 bis 0,05 mm, beträgt.
20
25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/013009

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23C22/63 C23C22/68 C23C22/82

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 492 566 A (KM-KABELMETAL AKTIENGESELLSCHAFT; KM EUROPA METAL AKTIENGESELLSCHAFT) 1 July 1992 (1992-07-01) column 2, line 35 - column 3, line 42; claims -----	1,2, 13-16, 20,25, 26,28
X	GB 697 294 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 16 September 1953 (1953-09-16) column 1, line 17 - column 3, line 32 -----	1-9,12, 16,20, 25,26,28
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 07, 31 July 1997 (1997-07-31) & JP 09 067681 A (GANTAN BEAUTY KOGYO KK), 11 March 1997 (1997-03-11) abstract -----	1,2,9, 12,20, 25,26,28
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

10 February 2005

Date of mailing of the International search report

21/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mauger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/013009

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 09, 30 September 1996 (1996-09-30) & JP 08 120460 A (MITSUI MINING & SMELTING CO LTD), 14 May 1996 (1996-05-14) abstract -----	1,2,10, 11,25-28
X	HALL N: "COLORING OF METALS" METAL FINISHING, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, NY, US, vol. 80, no. 1A, January 1982 (1982-01), page 550,552,554,55, XP002010742 ISSN: 0026-0576 Seite 554, "Tiffany Green" -----	21-24
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 07, 3 July 2003 (2003-07-03) & JP 2003 089880 A (GANTAN BEAUTY IND CO LTD), 28 March 2003 (2003-03-28) abstract; example 2 -----	21,23,24
A	RUHLAND M: "Antiquing of brass, copper, and bronze" METAL FINISHING, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, NY, US, vol. 100, January 2002 (2002-01), pages 442-455, XP004681995 ISSN: 0026-0576 the whole document -----	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013009

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0492566	A 01-07-1992	DE	4041854 A1	25-06-1992
		JP	3550570 B2	04-08-2004
		JP	5271953 A	19-10-1993
		US	5376190 A	27-12-1994
		AT	128193 T	15-10-1995
		DE	59106540 D1	26-10-1995
		DK	492566 T3	02-01-1996
		EP	0492566 A1	01-07-1992
		ES	2077149 T3	16-11-1995
		GR	3018030 T3	29-02-1996
GB 697294	A 16-09-1953	NONE		
JP 09067681	A 11-03-1997	JP	2920610 B2	19-07-1999
JP 08120460	A 14-05-1996	JP	2640432 B2	13-08-1997
JP 2003089880	A 28-03-2003	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013009

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C23C22/63 C23C22/68 C23C22/82

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 492 566 A (KM-KABELMETAL AKTIENGESELLSCHAFT; KM EUROPA METAL AKTIENGESELLSCHAFT) 1. Juli 1992 (1992-07-01) Spalte 2, Zeile 35 - Spalte 3, Zeile 42; Ansprüche -----	1, 2, 13-16, 20, 25, 26, 28
X	GB 697 294 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 16. September 1953 (1953-09-16) Spalte 1, Zeile 17 - Spalte 3, Zeile 32	1-9, 12, 16, 20, 25, 26, 28
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1997, Nr. 07, 31. Juli 1997 (1997-07-31) & JP 09 067681 A (GANTAN BEAUTY KOGYO KK), 11. März 1997 (1997-03-11) Zusammenfassung ----- -/-	1, 2, 9, 12, 20, 25, 26, 28

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erschelen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

10. Februar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/02/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mauger, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/013009.
--

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1996, Nr. 09, 30. September 1996 (1996-09-30) & JP 08 120460 A (MITSUI MINING & SMELTING CO LTD), 14. Mai 1996 (1996-05-14) Zusammenfassung -----	1,2,10, 11,25-28
X	HALL N: "COLORING OF METALS" METAL FINISHING, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, NY, US, Bd. 80, Nr. 1A, Januar 1982 (1982-01), Seite 550,552,554,55, XP002010742 ISSN: 0026-0576 Seite 554, "Tiffany Green" -----	21-24
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 07, 3. Juli 2003 (2003-07-03) & JP 2003 089880 A (GANTAN BEAUTY IND CO LTD), 28. März 2003 (2003-03-28) Zusammenfassung; Beispiel 2 -----	21,23,24
A	RUHLAND M: "Antiquing of brass, copper, and bronze" METAL FINISHING, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, NY, US, Bd. 100, Januar 2002 (2002-01), Seiten 442-455, XP004681995 ISSN: 0026-0576 das ganze Dokument -----	1-28

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0492566	A	01-07-1992	DE	4041854 A1		25-06-1992
			JP	3550570 B2		04-08-2004
			JP	5271953 A		19-10-1993
			US	5376190 A		27-12-1994
			AT	128193 T		15-10-1995
			DE	59106540 D1		26-10-1995
			DK	492566 T3		02-01-1996
			EP	0492566 A1		01-07-1992
			ES	2077149 T3		16-11-1995
			GR	3018030 T3		29-02-1996
GB 697294	A	16-09-1953		KEINE		
JP 09067681	A	11-03-1997	JP	2920610 B2		19-07-1999
JP 08120460	A	14-05-1996	JP	2640432 B2		13-08-1997
JP 2003089880	A	28-03-2003		KEINE		